

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-181315

(43) 公開日 平成 5 年 (1993) 7 月 23 日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/087

G 0 3 G 9/08

3 8 4

3 8 1

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平3-360168

(22) 出願日 平成 3 年 (1991) 12 月 26 日

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号

(72) 発明者 川瀬 広光

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式

会社リコー内

(72) 発明者 加藤 弘一

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式

会社リコー内

(74) 代理人 弁理士 池浦 敏明 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57) 【要約】

【構成】 分散重合法によって得られた重合完結前の重合粒子表面にエマルジョンワックスを付着させた後、重合を完結させ、その後重合粒子を染着してなるトナー。

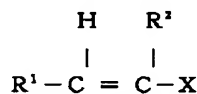
【効果】 熱ロール定着において優れた耐オフセット性を有し、且つ流動性に優れる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 親水性有機液体中に該有機液体に溶解する高分子分散剤を加え、これに前記有機液体には溶解するが、生成する重合体は前記有機液体にて膨潤するか若しくはほとんどが溶解しないビニル単量体を加えて重合させ、得られた粒子表面にエマルジョンワックスを付着後、更に重合を続けて得られる2段重合樹脂粒子を染色してなるものであることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 前記高分子分散剤が下記一般式1で表わされるモノマー単位を有する高分子化合物であることを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

## 【化1】



(ここで、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ はH原子又は $\text{CH}_3$ 基を表わし、またXはカルボン酸基を有する炭化水素基を表わす。)

【請求項3】 前記エマルジョンワックスを粒子表面に付着させる際に、下記一般式2で表わされるアクリルアミド誘導体のアミン塩を用いることを特徴とする請求項1又は2に記載の静電荷像現像用トナー。

## 【化2】



(ここで、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、Y及びZはそれぞれ次のものを表わす。

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、Y: H原子又は $\text{CH}_3$ 基、

$\text{R}^3$ : 飽和炭化水素基、

Z: Cl, Br又はI各原子。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷などにおいて形成される静電荷像（静電潜像）を現像するためのトナーに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 一般に電子写真法又は静電記録法等においては、光導電性感光体又は誘電体等よりなる潜像担持体上に形成された静電潜像を現像するために、現像スリーブ等トナー供給ローラ上でブレード等によって薄層化され、且つ適当に帯電され微粉末化されたトナーを用いて現像し、必要に応じて紙等の被複写材にトナー画像を転写した後、加熱圧力、溶剤蒸気等によって定着し、複写物が得られる。

【0003】 トナー像の定着方法としては種々あるが、熱効率が高いこと及び高速定着が可能であることから、紙に転写されたトナー像を熱ロール間に通して定着を行なう、熱ロール定着方式が広く採用されている。しかし、この方法ではロール表面にトナーが付着移行する、

いわゆるオフセット現象が発生し易い。

【0004】 そのため、オフセット現象を防止するため、熱ロール表面にシリコンオイル等の離型オイルを塗布したり、あるいはトナー中に低分子量ポリプロピレン等の離型剤を含有させる方法がとられている。しかし、前者の方法では、定着装置にオイル塗布装置を設けるためコストアップになり、更に、定着時に離型オイルに起因する臭気が発生するという問題がある。また、後者の方法では、トナーの流動性、耐熱性に悪影響を及ぼすという難点があり、その上トナー粒子内部に離型剤を含有させることが難しいという問題点もある。そこで、このような問題を解決するために、特開昭56-144436号公報には離型剤が外添されたトナーが提案されており、また、特開昭63-300245号公報には、定着用樹脂及び染料料あるいは更に荷電制御剤を含有するトナーとエマルジョンワックスを混合し、トナー表面にワックス類を付着させることが提案されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ところが、離型剤が外添されたトナーは、使用時に離型剤がキャリア等の摩擦帯電付与材を汚染し、帯電低下を引き起こしたり、あるいは感光体に離型剤がフィルミングし、感光体の特性不良を引き起こし、画質の低下をもたらしたりなどする。また、エマルジョンワックスの混合により表面にワックスが付着した場合は、エマルジョンワックスに含有されている界面活性材の影響で、トナーの流動性が著しく低下する。このため、現像部でのキャリアとの攪拌が充分に行なわれず、トナー飛散等が発生し、不良画像の原因になる。

【0006】 従って、本発明の目的は、このような問題を解決した、即ち熱ロール定着においてシリコンオイル等の離型オイルを用いることなくオフセット現象を防止し、且つ流動性の優れたトナーを提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、分散重合合法により得られた粒子表面にエマルジョンワックスを付着させ、更に重合し、その後着色してなるトナーが、上記目的に適合することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】 即ち、本発明によれば、親水性有機液体中に該有機液体に溶解する高分子分散剤を加え、これに前記有機液体には溶解するが、生成する重合体は前記有機液体にて膨潤するか若しくはほとんどが溶解しないビニル単量体を加えて重合させ、得られた粒子表面にエマルジョンワックスを付着後、更に重合を続けて得られる2段重合樹脂粒子を染色してなるものであることを特徴とする静電荷像現像用トナーが提供される。

【0009】 本発明のトナーは、分散重合合法によって得られた粒子表面にエマルジョンワックスを付着させた

3

後、更に重合し、その後着色させるということにより、オフセット現象を防止し、且つ流動性の優れたものとなる。

【0010】以下、本発明のトナーについて詳しく説明する。本発明のトナーの母体となる樹脂粒子は、重合途中で生成粒子表面にエマルジョンワックスを付着させる工程を含む2段分散重合によって製造される。即ち、本発明における樹脂粒子は、親水性有機液体中に該有機液体に溶解する高分子分散剤を加え、更にこれに前記有機液体には溶解するが、生成する重合体は前記有機液体に膨潤するか若しくはほとんどが溶解しないビニル単量体の少なくとも一種を加えて重合する方法において、重合完結前に一旦重合を停止し、生成粒子表面にエマルジョンワックスを付着させた後、更に重合を再開し完結させるということにより製造される（以下こうして得られて粒子を樹脂粒子Aと呼ぶ）。なお、1段目の重合は、通常重合率50～95%程度で停止することが好ましい。

【0011】なお、樹脂粒子Aの製造方法としては、あらかじめ、目的の粒子径よりは小さいが粒度分布の狭い重合体を利用して、前記の系にて成長させる反応も含まれる。成長反応に利用する単量体は、種粒子を製造したものと同一単量体でもまた別の単量体でも良いが、重合体は親水性有機液体に溶解してはならない。

【0012】種粒子の形成時及び種粒子の成長反応時に用いる単量体の希釈剤として用いる親水性有機液体としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、変性エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-アミルアルコール、3-ペンタノール、オクチルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、エチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコール等のアルコール類；メチルセロソルブ、セロソルブ、イソプロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル等のエーテルアルコール類などが挙げられる。これらの有機液体は、単独で若しくは二種以上の混合物で用いることができる。

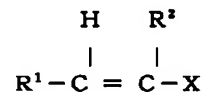
【0013】なお、アルコール類及びエーテルアルコール類以外の有機液体で、上述のアルコール類及びエーテルアルコール類と併用することで、有機液体の生成重合体粒子に対して溶解性をもたせない条件下で種々SP値を変化させ、重合条件を変え、生成される粒子の大きさ、種粒子同士の合一及び新粒子の発生を抑制することが可能である。この場合の併用する有機液体としては、ヘキサン、オクタン、石油エーテル、シクロヘキサン、

4

ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類；四塩化炭素、トリクロロエチレン、テトラブロムエタン等のハロゲン化炭化水素類；エチルエーテル、ジメチルグリコール、トリオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；メチラール、ジエチルアセタール等のアセタール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類；ギ酸ブチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、セロソルブアセテート等のエステル類；ギ酸、酢酸、プロピオン酸等の酸類；ニトロプロベン、ニトロベンゼン、ジメチルアミン、モノエタノールアミン、ピリジン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド等の硫黄、窒素含有有機化合物類；その他水も含まれる。

【0014】種粒子製造時又は成長粒子の製造時に使用される高分子分散剤の適当な例としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸等のカルボン酸類；例えばアクリル酸β-ヒドロキシエチル等の水酸基を有するアクリル系単量体類；例えばビニルメチルエーテル等のビニルアルコールとのエーテル類；例えば酢酸ビニル等のビニルエステル類；アクリルアミド類などの単独又は共重合体系や、ポリオキシエチレン系、セルロース類などが挙げられるが、特に下記一般式化1で表わされるカルボン酸基を含有するモノマー単位をもつ高分子化合物（即ち、その単独重合体、共重合体又はその無水物）が、粒子表面へのエマルジョンワックスの付着性の面から、好ましい。

【化1】



（ここで、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>はH原子又はCH<sub>3</sub>基を表わし、またXはカルボン酸基を有する炭化水素基を表わす。）

【0015】上記一般式化1で表わされるモノマー単位としては、不飽和モノカルボン酸としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、α-シアノアクリル酸、α-シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸などが挙げられ、また不飽和ジカルボン酸の例としては、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸又はその無水物などが挙げられる。

【0016】これらの高分子分散剤は、使用する親水性有機液体、目的とする重合体粒子の種及び種粒子の製造か成長粒子の製造により適宜選択されるが、特に重合体粒子同士の合一を主に立体的に防ぐ意味で、重合体粒子表面への親和性、吸着性が高く、しかも親水性有機液体への親和性、溶解性の高いものが選ばれる。また、立体的に粒子同士の反応を高めるために、分子鎖がある程度の長さのもの、好ましくは、分子量が1万以上のものが選ばれる。しかし、あまり分子量が高いと、液粘度の上昇が著しく、操作性、攪拌性が悪くなり、生成重合体の粒子表面への析出確率のばらつきを与えるため注意を要

する。また、先に挙げた高分子分散剤の単量体を一部、目的とする重合体粒子を構成する単量体に共存させておくことも、安定化には効果がある。

【0017】本発明におけるビニル単量体とは、親水性有機液体に溶解可能なものであり、例えばスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレンなどのスチレン類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニル、 $\alpha$ -クロルアクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルなどの $\alpha$ -メチル脂肪酸モノカルボン酸エステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのアクリル酸若しくはメタクリル酸誘導体などからなる単独又は相互の混合物及びこれらを50重量%以上含有し、これらと共重合し得る単量体との相互の混合物を意味する。

【0018】また、本発明における重合体は、低温定着に適した熱特性を有し、且つ耐オフセット性を高める為に、重合性の二重結合を二個以上有するいわゆる架橋剤の存在下に重合させたものであっても良い。好ましく用いられる架橋剤としては、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン及びそれらの誘導体である芳香族ジビニル化合物、その他エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールメタクリレート、トリエチレングリコールメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、アリルメタクリレート、*tert*-ブチルアミノエチルメタクリレート、テトラエチレングリコールメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレートなどのジエチレン性カルボン酸エステル、N,N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンなど全てのジビニル化合物および三個以上のビニル基を持つ化合物が挙げられ、これらは単独又は混合物等で用いられる。

【0019】このように架橋された種粒子を用いて成長重合反応を引き続いて行なった場合には、成長する重合

体粒子の内部が架橋されたものとなる。また、一方で成長反応に用いるビニル単量体溶液に上記の架橋剤を含有させた場合には、粒子表面が硬化された重合体が得られる。

【0020】前記単量体の重合開始剤としては、例えば2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ系重合開始剤、ラウリルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*tert*-ブチルパーオクトエートなどの過酸化物系重合開始剤、過硫酸カリウムのような過硫酸物系開始剤あるいはこれにチオ硫酸ナトリウム、アミンなどを併用した系が用いられる。なお、重合開始剤濃度は、ビニル単量体100重量部に対して0.1~10重量部が好ましい。

【0021】樹脂粒子Aを得るための重合条件は、重合体粒子の目標平均粒径、目標粒径分布に合わせて、親水性有機液体中の高分子分散剤及びビニル単量体の濃度及び配合比が決定される。一般に粒子の平均粒径を小さくしようとするならば、高分子分散剤の濃度を高く、また、平均粒径を大きくしようとするならば、高分子分散剤の濃度が低く設定される。一方、粒径分布を非常に鋭くしようとするならば、ビニル単量体濃度を低く、また、比較的広い分布でも良い場合は、ビニル単量体濃度は高く設定される。

【0022】樹脂粒子Aの製造は、親水性有機液体に高分子分散剤を完全に溶解した後、一種又は二種以上のビニル単量体、重合開始剤、その他必要に応じて無機微粉末、界面活性剤、染料、顔料等を添加し、30~300rpmの通常の攪拌にて、好ましくはなるべく低速で、しかもパドル型よりもタービン型の攪拌翼を用いて、槽内の流れが均一になるような速度で攪拌しながら、用いた開始剤の分解速度に対応した温度にて加熱し、重合することによって行なわれる。なお、重合初期の温度が生成する粒径に大きな影響を与えるため、単量体を添加した後に温度を重合温度まで上げ、開始剤を少量の溶媒に溶解して投入するのが望ましい。重合の際には、窒素ガス、アルゴンガス等の不活性気体にて、反応容器内の空気中酸素を十分に追い出す必要がある。若し、酸素パーセントが不十分であると、微粒子が発生し易い。

【0023】重合を高重合率域で行なうには、5~40時間の重合時間が必要であるが、所望の粒子径、粒子径分布の状態で重合を停止させたり、また重合開始剤を順次添加したり、高圧下で反応を行なうことにより、重合速度を速めることができる。

【0024】本発明においては、以上のようにして得られる樹脂粒子に対し、重合が完結する前に一旦重合を停止し、生成粒子表面にエマルジョンワックスを付着させる。このエマルジョンワックスの付着は、特に下記一般式化2で表わされるアクリルアミド誘導体のアミン塩の存在下に行なうことが、ワックスの付着性の面から、非

常に好ましい。

【化2】



(ここで、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{Y}$ 及び $\text{Z}$ はそれぞれ次のものを表わす。

$\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{Y}$  : H原子又は $\text{CH}_3$ 基、

$\text{R}^3$  : 飽和炭化水素基、

$\text{Z}$  : Cl、Br又はI各原子。)

【0025】上記一般式化2で表わされるアクリルアミド誘導体のアミン塩の具体例としては、例えば、アクリルアミドメチルアンモニウムクロライド、アクリルアミドエチルトリメチルアンモニウムブロマイド、メタアクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、メタアクリルアミドプロピルアンモニウムアイオリド等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0026】本発明で用いるエマルジョンワックスは、一般的な方法で作成されたものであり、また使用するワックスは、離型性を示すものであればなんでもよく、カルナウバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス、ホホバワックス、ポリプロピレン等を用いることができる。また、乳化剤の活性剤としては、アニオン性あるいはノニオン性のものが望ましく、これらを混合してHLB (hydrophile-lipophile-balance) を使用するワックスにあわせて調合し使用される。界面活性剤の配合の仕方及びその量で、ワックスエマルジョンの粒径はコントロールされる。この方法により、サブミクロン〜2 $\mu\text{m}$ 程度のエマルジョンワックスを作成することが可能である。

【0027】なお、使用するエマルジョンワックスの大きさは、その体積平均径 ( $D_v$ ) と樹脂粒子の体積平均径 ( $D'_v$ ) との比  $D_v/D'_v$  が、 $D_v/D'_v \leq 1/10$  であることが付着性の面から好ましい。

【0028】本発明においては、前記のようにして得られた樹脂粒子Aは、続いて染色される。染色は従来公知の方法によって行なうことができるが、特に次のようにして行なうのが好ましい。即ち、樹脂粒子Aを溶解しない有機溶媒中に樹脂粒子Aを分散し、この前後に前記溶媒に対する染料の溶解度 [ $D_1$ ] 及び前記樹脂粒子の樹脂に対する染料の溶解度 [ $D_2$ ] の関係が [ $D_1$ ] / [ $D_2$ ]  $\leq 0.5$  である染料を前記溶媒中に溶解して、該染料を前記樹脂粒子中に浸透させて着色し、その後前記溶媒を除去するというものであり、この方法により、樹脂粒子Aの深部まで染料が浸透 (拡散) したトナーを効率良く製造することができる。

【0029】この染色方法の実施に当って、染料を溶解した有機溶媒中に樹脂粒子Aを分散させた後、液温度を樹脂粒子Aのガラス転移温度以下に保持、攪拌すること

が好ましい。攪拌の方法は市販されている攪拌機、例えばホモミキサー、マグネチックスタラー等を用いて攪拌すればよい。また、分散重合等で重合終了時得られるスラリー、つまり有機溶媒中に重合樹脂粒子Aが分散している状態の溶液に、染料を直接添加して前記の条件にて加熱攪拌してもよい。加熱温度がガラス転移温度超過の場合は、樹脂粒子同士の融着が生じてしまう。

【0030】染色に使用する染料としては、使用する有機溶媒への該染料の溶解度 [ $D_1$ ] と樹脂粒子Aを構成する樹脂への該染料の溶解度 [ $D_2$ ] との比 [ $D_1$ ] / [ $D_2$ ] が、0.5以下であることが好ましく、特に [ $D_1$ ] / [ $D_2$ ] を0.2以下とすることが好ましい。

【0031】染料としては、上記の溶解特性を満たせば、特に制限はないが、カチオン染料、アニオン染料等の水溶性染料は、環境変動が大きい恐れがあり、又トナーの抵抗が低くなり、転写率が劣化する恐れがあるので、バット染料、分散染料、油溶性染料の使用が好ましく、特に油溶性染料が好ましい。また、所望の色調に応じて数種の染料を併用することもできる。染色される染料と樹脂粒子Aとの比率 (重量) は、着色度に応じて任意に選択されるが、通常は樹脂粒子100重量部に対して、染料1〜50重量部が好ましい。

【0032】例えば、染色溶媒にSP値の高いメタノール、エタノール等のアルコール類を使用し、樹脂粒子AとしてSP値9程度のスチレン/アクリル系樹脂を使用した場合、使用し得る染料としては、例えば、以下のような染料が挙げられる。

C. I. SOLVENT YELLOW (6, 9, 17, 31, 35, 100, 102, 103, 105)

C. I. SOLVENT Orange (2, 7, 13, 14, 66)

C. I. SOLVENT RED (5, 16, 17, 18, 19, 22, 23, 143, 145, 146, 149, 150, 151, 157, 158)

C. I. SOLVENT VIOLET (31, 32, 33, 37)

C. I. SOLVENT BLUE (22, 63, 78, 83~86, 91, 94, 95, 104)

C. I. SOLVENT GREEN (24, 25)

C. I. SOLVENT Brown (3, 9) 等。

【0033】市販染料では例えば、保土谷化学工業社の堅染SOT染料Yellow-1, 3, 4, Orange-1, 2, 3, Scarlet-1, Red-1, 2, 3, Brown-2, Blue-1, 2, Violet-1, Green-1, 2, 3, Black-1, 4, 6, 8やBASF社のsudan染料、Yellow-140, 150, Orange-220, Red-290, 380, 460, Blue-670や三菱化成社のダイアレジン、Yellow-3G, F, H2G, HG, HC, HL, Orange-HS, G, Red-GG, S, HS, A, K, H5B, Violet-D, Blue-J, G, N, K, P, H3G, 4G, Green-C, Brown-Aやオリエント化学社のオイルカラー、Yellow-3G, GG-S, #105, Orange-PS, PR, #201, Scarlet-#308, Red-5B, Brown-GR, #416, Green-BG, #502, Blue-BOS, IIN, Black-HBB, #803, EE, EX、住友化学工業社のスミブラスト、ブルーGP, OR, レッドFB, 3B、イエローFL7G, GC、日本化薬社のカヤロン、ポリエステルブラックEX-SF300、カヤセットRed-BのブルーA-2R等を使用することができる。もちろん、染料は樹脂粒子Aと

染色時に使用する溶媒の組合せで適宜選択されるため、上記例に限られるものではない。

【0034】染料を樹脂粒子Aに染色させるために用いる有機溶媒としては、使用する樹脂粒子Aが溶解しないもの、あるいは若干の膨潤をきたすもの、具体的には有機溶媒の溶解性パラメーター〔SP値〕と使用する樹脂粒子の〔SP値〕との差が1.0以上、好ましくは2.0以上のものが使用される。例えば、スチレン／アクリル系樹脂に対しては、〔SP値〕が高いメタノール、エタノール、n-プロパノール等のアルコール系か、ある

\*使用する。もちろん〔SP値〕の差があまりに大きすぎると、樹脂粒子Aに対する濡れが悪くなり、樹脂粒子の良好な分散が得られないため、〔SP値〕差は2～5が好ましい。

【0035】

【実施例】以下、本発明を下記の実施例によって更に具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、以下に示す部はすべて重量基準である。

【0036】実施例1

恒温水槽中で回転する密閉可能な四つ口セパラブルフラスコに、次の物を仕込んだ。

メタノール	100部
スチレン／無水マレイン酸共重合体 (分子量4万；BASF社製)	5部

容器を60℃の湯浴中でゆるやかに攪拌し、約2時間で分散安定剤としてのスチレン／無水マレイン酸共重合体を完全に溶解させた。

※【0037】上記分散剤を溶解したメタノール溶液250部を、恒温水槽中で回転する密閉可能な四つ口セパラブルフラスコに移した後、次の組成物を添加した。

スチレン	65部
アクリル酸メチル	35部
ドデシルメルカプタン	0.5部
1, 3-ブタンジオールジメタクリレート	0.5部

【0038】容器を回転させることにより混合させながら、容器内にN<sub>2</sub>ガスを吹き込むことにより酸素を追い出し(残存酸素濃度0.1%以下になるまで)、その後水槽を60℃に保ち、毎分100回転で攪拌しながら重合を行なった。この時、開始剤として2, 2-アゾビスイソプロピロニトリル2.0部を用いて重合を開始し、24時間で重合を終了した。重合終了時の重合率は、ガスクロマトグラフィーで内部標準法による測定の結果、9★

★3.4%であった。コールターマルチサイザーによる20μmパーチャータブでの粒径分布測定では、粒子個数5万カウントで体積平均径5.119μm、個数平均径4.9390μm、その比が1.02であった。

【0039】ここで、エマルジョンワックス(体積平均径D<sub>v</sub>=0.111μm、固形分27%)を、マイクロシリンジを用い11部添加した。更に、下記のモノマーメタノール溶液を添加した。

メタノール	15部
メタアクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライド	15部
(日東化学工業社製)	

ここで、分散液の一部をサンプリングしてSEMで表面状態を観察したところ、樹脂粒子表面にエマルジョンワ

★ワックスがきれいに付着していた。

【0040】更に、

メタノール	5部
2, 2-アゾビスイソプロピロニトリル	0.03部

をマイクロシリンジを用いて添加し、更に24時間重合を続けた。この重合液を重合液Aとする。

mで30秒振動させ、流動性及び凝集度を調べる方法)で評価したところ、流動性は良好であった。

【0041】オイルブラック860(オリエント化学社製)1.0部をメタノール20部に加え、50℃に加熱溶解後、室温まで冷却し、1μmのマイクロフィルターで濾別した濾液を、重合液A140部に加えた。その後50℃で2時間攪拌し、その後分散液を室温まで冷却し、遠心沈降し、上澄みを除き、メタノール50部、水50部の混合溶媒に再分散する操作を3回行なった。濾別後風乾し、40℃で6時間減圧乾燥することにより、本発明のトナーを得た。

40 【0043】次に、このトナーとキャリアを混合して現像剤を作製し、リコー社製デジタル複写機イマジオ420の現像部のシリコンオイル塗布部分を取り外して定着オフセット試験を行なったところ、オフセットすることなく良好な画像が得られた。

【0044】実施例2～3

実施例1において、エマルジョンワックスとして体積平均径D<sub>v</sub>=0.3及び0.45のものを使用したこと以外は、実施例1と同様の操作を行なって、本発明のトナーを作成した。得られたトナーについて、流動性及び定着オフセット試験を行なった。その結果、流動性及び定着性に関して良好な結果が得られた。

【0042】このトナーの流動性をパウダーテスター法(目開き74、45及び22μmのメッシュをこの順に重ね、トナー2gを74μmのメッシュに入れ振幅1m

50

## 【0045】実施例4

実施例1において、分散安定剤として、スチレン／無水マレイン酸共重合体5部の代わりに、メチルビニルエーテル／無水マレイン酸共重合体5部を用いたこと以外は、実施例1と同様にして重合を行なった。得られた重合粒子の重合率は、ガスクロマトグラフィーで内部標準法による測定の結果、95.4%であった。コールターマルチサイザーによる20 $\mu$ mパーチャータブでの粒径分布測定では、粒子個数5万カウントで体積平均径が5.229 $\mu$ m、個数平均径5.130 $\mu$ m、その比

【0046】上記の他は、実施例1と同様の方法で本発明のトナーを作成した。得られたトナーについて、流動性及び定着オフセット試験を行なった。その結果、流動\*

\*性及び定着性に関して良好な結果が得られた。

## 【0047】実施例5

実施例1において、エマルジョンワックスを粒子表面に付着させる時に使用したメタアクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロライドの代わりに、メタクリアミドエチルアンモニウムアイオライドを使用したこと以外は、実施例1と同様の操作を行なって、本発明のトナーを作成した。得られたトナーについて、流動性及び定着オフセット試験を行なった。その結果、流動性及び定着性に関して良好な結果が得られた。

【0048】得られたトナーの流動性及びオフセット性について評価した結果をまとめると、表1のようになる。

【表1】

	パウダーテスター法 による流動性	オフセット 性
実施例1	○	○
実施例2	○	○
実施例3	○	○
実施例4	○	○
実施例5	○	○

注) ○: 優れている。

## 【0049】

【発名の効果】本発明の静電荷像現像用トナーは、母体となる樹脂粒子を分散重合によって製造し、しかも重合完結前にエマルジョンワックスを粒子表面に付着させた

30 後、重合を完結させ、その後に染着してなるものとしたことから、熱ロール定着において優れた耐オフセットを有し、且つ流動性の優れたものである。

**ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER**

Patent Number: JP5181315  
Publication date: 1993-07-23  
Inventor(s): KAWASE HIROMITSU; others:  
Applicant(s): RICOH CO LTD  
Requested Patent: JP5181315  
Application: JP19910360168 19911226  
Priority Number(s):  
IPC Classification: G03G9/087  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:**To obtain the toner, which has the excellent offset resistance in the heat roll fixation and which has the excellent flowing property, by adhering the emulsion wax to the surface of a grain obtained by the distributed polymerization, and thereafter, polymerizing it again, and coloring it.

**CONSTITUTION:**A resin grain as the base body of the toner is manufactured by the two-stage distributed polymerization, which includes a process for adhering the emulsion wax to the surface of a generated grain on the way of the polymerization. Namely, this resin grain is manufactured by stopping the polymerization once before the conclusion of the polymerization, and adhering the emulsion wax to the surface of a generated grain, and thereafter, restarting the polymerization for conclusion in the case where the polymeric dispersant, which is soluble in the hydrophilic organic liquid, is added to the hydrophilic organic liquid, and furthermore, at least one of vinyl monomer, which is soluble in this organic liquid but the polymer generated from this vinyl monomer is swelled by this organic liquid or dissoluble in this organic liquid, is added to the hydrophilic organic liquid for polymerization.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2